



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 40 24 667 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 40 24 667.1
㉔ Anmeldetag: 3. 8. 90
㉕ Offenlegungstag: 6. 2. 92

㉖ Int. Cl.⁵:
C 08 L 51/00
C 08 L 27/18
C 08 K 13/02
C 08 L 69/00
C 09 K 21/14
// (C08L 51/00,51:04,
51:06,55:02) (C08K
13/02,3:38,5:42,
3:32)C08K 3/38,H01B
3/30,H01H 9/02,
H01R 13/46,H02B
1/46, H05K 5/02,
H04M 1/02

DE 40 24 667 A 1

㉚ Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

㉛ Erfinder:
Tischer, Werner, Dipl.-Ing.; Brennig, Werner, 4047
Dormagen, DE

㉜ Mischungen und ihre Verwendung als Flammenschutzmittel

㉝ Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mischungen bestehend aus BPO_4 , aromatischen Alkalisulfonaten, Tetrafluorethylenpolymerisaten und halogenfreien Pfropfpolymerisaten, die Verwendung dieser Mischungen als Flammenschutzmittel für thermoplastische, aromatische, halogenfreie, schwefelfreie und phosphorf freie Polycarbonate, Verfahren zur Einarbeitung der Mischungen bestehend aus BPO_4 , aromatischen Alkalisulfonaten, Tetrafluorethylenpolymerisaten und halogenfreien Pfropfpolymerisaten in die Polycarbonate sowie die nach den erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen flammwidrigen Formmassen.

DE 40 24 667 A 1

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mischungen bestehend aus

- 5 a) 1 bis 12 Gew.-Teilen BPO₄,
- b) 0,05 bis 1 Gew.-Teil eines aromatischen Alkalisulfonats
- c) 0,04 bis 1 Gew.-Teil eines Tetrafluorethylenpolymerisats und
- d) 0,06 bis 9 Gew.-Teilen eines halogenfreien Ppropfpolymerisats aus
 - d)1) 5 bis 90 Gew.-Teilen einer Mischung aus
 - 10 d)1)1) 50 bis 95 Gew.-% Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituiertem Styrol, Methylmethacrylat oder Mischungen daraus, und
 - d)1)2) 50 bis 5 Gew.-% (Meth)Acrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, N-substituiertem Maleinimid oder Mischungen daraus, auf
 - d)2) 95 bis 10 Gew.-Teilen, vorzugsweise 70 bis 20 Gew.-Teilen, eines Kautschuks mit einer Glas-temperatur $T_G \geq 10^\circ\text{C}$,

wobei die für die Komponenten a), b), c) und d) angegebenen Gewichtsteile im beliebigen relativen Gewichtsverhältnis kombiniert werden können, und wobei zusätzlich die Komponente c) in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate c) mit Emulsionen der Ppropfpolymerisate d) vorliegt, wobei das Mischungsverhältnis von Komponente c) zur Komponente d) jeweils zwischen 5 : 95 und 40 : 60 liegt.

Bevorzugte Mengen sind für

- 25 a) 2 bis 10 Gew.-Teile, für
- b) 0,1 bis 0,8 Gew.-Teile, für
- c) 0,08 bis 1 Gew.-Teil und für
- d) 0,12 bis 8 Gew.-Teile.

Die erfindungsgemäßen Mischungen dienen als Flammenschutzmittel-Kombinationen für halogenfreie, schwefelfreie und phosphorfreie Polycarbonate, wobei eine Flammwidrigkeit von V-O nach UL-Test Subject 94 bei Prüfkörpern von 1,6 mm Dicke erreicht wird.

Aus der DE-OS 29 18 883 (Le A 19 569) beziehungsweise EP-OS 00 19 127 sind flammwidrige Polycarbonatlegierungen bekannt, die als weitere Thermoplasten ABS-Polymerisate enthalten, und als Flammenschutzmittel neben Alkalisalzen von anorganischen oder organischen Säuren und Polytetrafluorethylenen noch Halogenverbindungen enthalten.

Aus der DE-OS 29 03 100 sind Mischungen aus Polycarbonat und ABS-Polymerisaten bekannt, die durch den Zusatz von halogenierten Sulfonaten oder nitrogruppenhaltigen Sulfonaten flammwidrig ausgerüstet sind. Als tropfhemmende Mittel können fluorierte Polyolefine eingesetzt werden. Zusätzlich kann eine organische halogenierte Verbindung mitverwendet werden.

In beiden Literaturstellen ist die Einarbeitung der Tetrafluorethylenpolymerisate in die Polycarbonatformmassen via Koagulation mit dem ABS-Polymerisaten nicht angesprochen.

Bezüglich der schwierigen Verarbeitung von Polytetrafluorethylenen sei noch auf FR-PS 14 12 767 verwiesen, bezüglich der Einarbeitung von Polytetrafluorethylenen in Kombination mit Erdalkalicarbonaten (US-Patent 36 51 174), oder Polymerisate von ungesättigten Monomeren sei noch auf US-Patent 32 94 871 hingewiesen, sowie auf US-Patent 30 05 795, insbesondere Spalten 3/4, wo Fällung und Koagulation erwähnt sind.

Um tetrafluorethylenpolymerisathaltige Polycarbonate, wie sie beispielsweise auch im GB PS 9 38 931 beschrieben sind, flammwidrig einzustellen, bedarf es beispielsweise der Einführung von Halogen in das Polycarbonat (siehe DE-PS 22 11 826), gegebenenfalls in Kombination mit Erdalkalicarbonaten (US-Patent 36 51 174), oder des Zusatzes von organischen Alkali- oder Erdalkalisalzen (siehe US-Patent 43 91 935 und DE-OS 29 48 439) oder von Antimonoxid (siehe DE-OS 24 00 044) oder des Zusatzes von anorganischen Alkalisalzen (siehe DE-OS 28 00 923) oder des Zusatzes von Alkalisalzen und der Einführung von Halogen in das Polycarbonat (siehe Jap.-Patent Publikation Nr. 49-88 944 und US-Patent 42 08 489 (Le A 17 759-US)). Bei der Verarbeitung solcher Formmassen kommt es insbesondere bei der Herstellung von großflächigen Teilen oder bei hohen Temperaturen zu Oberflächenstörungen wie Schlieren und Streifen.

Demgegenüber führt die Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen zu flammwidrigen, Polytetrafluorethylen-haltigen Polycarbonatformmassen, die auch bei Verarbeitungstemperaturen $\geq 300^\circ\text{C}$ bei gleichbleibend guter Flammwidrigkeit von VO in 1,6 mm Dicke wenige bis keine Oberflächenschlieren zeigen.

Flammwidrige Formmassen aus Polycarbonaten und Ppropfpolymerisaten mit guten Oberflächenqualitäten sind bereits bekannt, wobei die guten Oberflächenqualitäten durch Koagulation der Tetrafluorethylenpolymerisate erreicht werden. Hierbei ist jedoch außer den Tetrafluorethylenpolymerisaten anderes Halogen in den Polycarbonaten oder in den Ppropfpolymerisaten oder als zusätzliche Komponente erforderlich (siehe beispielsweise DE-OS 33 22 260 (Le A 22 391) und EP-PS 01 74 493 (Le A 23 043)) um optimale Flammwidrigkeit zu erreichen.

Die Anwesenheit dieser anderen Halogenverbindungen ist jedoch im Brandfall wegen möglicher unerwünschter Zersetzungsprodukte nicht ideal.

Im Falle von Formmassen ohne dieses andere Halogen (siehe beispielsweise EP-OS 02 07 369 (Le A 23 940) und DE-OS 38 19 081 (Le A 26 045)) sind gewisse Bedingungen der Zusammensetzung zu beachten.

Im letzteren Fall macht jedoch die Einarbeitung der im allgemeinen niedrig schmelzenden und flüchtigen

Phosphatester beziehungsweise Phosphonatester in die Polycarbonat-Pfropfpolymerisat-Mischungen gewisse Schwierigkeiten.

Um derartige Schwierigkeiten zu vermeiden, vor allem bezüglich Flüchtigkeit der Phosphorester, wurden gemäß DE-OS 38 24 356 (Le A 26 015) schwere flüchtige Phosphorester eingesetzt. Diese haben jedoch den Nachteil, daß auch hier die Produktionsbedingungen bei Innenknetern nur mit großen Schwierigkeiten konstant gehalten werden können. Die schwererflüchtigen Phosphorester lassen sich nur unter speziellen Verfahrensbedingungen in die hochviskose Polycarbonatschmelze einarbeiten. Bei Innenknetern muß zuerst das Polycarbonat aufgeschmolzen werden, um dann in die heiße Schmelze den Phosphorester einarbeiten zu können. Dies führt zu ungleichmäßiger Verteilung des Phosphoresters.

Bei Doppelschneckenextrudern ist eine Aufschmelzvorrichtung für die Phosphorester und eine separate Flüssigkeits-Eingabestation erforderlich.

Aus der DE-OS 34 42 281 (Le A 23 338) sind flammwidrige Polycarbonatformmassen bekannt, die Alkalisalze von organischen oder anorganischen Säuren, Tetrafluorethylenpolymerisate und halogenfreie Pfropfpolymerisate enthalten.

Aus dem US-Patent 41 07 232 sind flammwidrige ABS-Formmassen bekannt. BPO₄ ist darin nicht erwähnt.

Der Zusatz von Borphosphat (BPO₄) zu Polycarbonaten dient gemäß DE-AS 12 39 471 (Ue 2093) beziehungsweise US-PS 34 04 122 zur Stabilisierung von Polycarbonaten gegen den Abbau von Feuchtigkeit und gemäß DE-AS 11 94 142 (Ue 2147) beziehungsweise US-PS 33 22 719 als Costabilisator zur UV-Stabilisierung von Polycarbonaten.

Als Flammenschutzmittel für Polycarbonat ist Borphosphat (BPO₄) somit nicht nahegelegt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Vierkomponentenmischungen a) bis d) als Flammenschutzmittel für thermoplastische aromatische, halogenfreie, schwefelfreie und phosphorfreie Polycarbonate, wobei insgesamt 0,04 Gew.-% bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 Gew.-% bis 8 Gew.-% der Vierkomponentenmischung, pro 100 Gew.-% Polycarbonat eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäß als Komponente a) einzumischende Borphosphat (BPO₄) ist bekannt. (Siehe beispielsweise Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, 1965, Phosphor Teil C, System-Nummer 16, Seiten 612–614).

Erfindungsgemäß geeignete aromatische Alkalisulfonate gemäß Komponente b) sind Lithium-, Natrium- und Kaliumsalze von aromatischen Mono- oder Disulfonsäuren mit vorzugsweise 6 bis 30 C-Atomen. Beispiele für Alkalisulfonate aromatischer Mono- und Disulfonsäure sind das Kaliumsalz der Benzolsulfonsäure, das Natriumsalz der Diphenylsulfon-Sulfonsäure, das Kaliumsalz der Diphenylsulfonsäure, das Natriumsalz der Paratoluolsulfonsäure und das Kaliumsalz der Paratoluolsulfonsäure.

Erfindungsgemäß geeignete Tetrafluorethylenpolymerisate gemäß Komponente c) sind Polymere mit Fluorgehalten von 64 bis 76 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 76 Gew.-%. Beispiele sind Polytetrafluorethylen, Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Copolymere oder Tetrafluorethylenpolymerisate mit geringen Mengen fluorfreier copolymerisierbarer ethylenisch ungesättigter Monomere. Die Polymerisate sind bekannt. Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freie Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxodisulfat bei Drücken von 7 bis 71 kg/cm² und bei Temperaturen von 0 bis 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C. (Nähere Einzelheiten siehe beispielsweise US-Patent 23 93 967.)

Die erfindungsgemäß geeigneten Polytetrafluorethylene sollen vorzugsweise Gewichtsmittelmolekulargewichte M_w zwischen 10⁵ und 10⁶ haben, Teilchengrößen zwischen 0,05 µm und 20 µm und Dichten im Bereich von 1,2 bis 1,9 g/cm³.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß geeigneten halogenfreien Pfropfpolymerisate gemäß Komponente d) geeignete Kautschuke sind insbesondere Polybutadien, Butadien/Styrol-Copolymerisate mit bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf Kautschukgewicht, eines niederen Alkylesters von Acryl- oder Methacrylsäure (beispielsweise Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Methacrylat oder Ethylmethacrylat).

Weitere geeignete Kautschuke sind beispielsweise Polyisopren oder Alkylacrylkautechuke auf der Basis C₁–C₈-Alkylacrylaten, insbesondere Ethyl-, Butyl-, Ethylhexylacrylat. Diese Alkylacrylatkautechuke können gegebenenfalls bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf Kautschukgewicht, Monomere wie Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol, Methylmethacrylat und/oder Vinylether copolymerisiert enthalten. Diese Alkylacrylatkautechuke können weiterhin kleinere Mengen, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf Kautschukgewicht, vernetzend wirkender ethylenisch ungesättigter Monomere enthalten. Solche Vernetzer sind z. B. Alkylendioldi(meth)-acrylate, Polyesterdi(meth)-acrylat, Divinylbenzol, Tri-Vinylbenzol, Triallylcyanurat, Allyl(meth)-acrylat, Butadien oder Isopren. Solche Alkylacrylate sind bekannt. Acrylatkautechuk als Pfropfgrundlage können auch Produkte sein, die einen vernetzten Dienkautschuk aus einem oder mehreren konjugierten Dienen, wie Polybutadien, oder ein Copolymerisat eines konjugierten Diens mit einem ethylenisch ungesättigten Monomer, wie Styrol und/oder Acrylnitril, als Kern enthalten. Andere geeignete Kautschuke sind z. B. EPDM-Kautschuke, also Kautschuke aus Ethylen, Propylen und einem unkonjugierten Dienmonomer.

Bevorzugte Kautschuke zur Herstellung der Pfropfpolymerisate (d) sind Dienmonomer- und Alkylacrylatkautechuke.

Die Kautschuke liegen in den Pfropfpolymerisaten d) in Form wenigstens partiell vernetzter Teilchen einer mittleren Teilchengröße von 0,1 bis 2 µm, insbesondere 0,2 bis 0,6 µm vor. Die Pfropfpolymerisate d) werden durch radikalische Pfropfcopolymerisation der eingangs definierten Monomerengemische aus d)1)1) und d)1)2) in Gegenwart der zu pfropfenden Kautschuke d)2) hergestellt und sind durchweg bekannt. Bevorzugte Herstellungsverfahren für die Pfropfpolymerisate d) sind Emulsions-, Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation. Besonders bevorzugte Pfropfpolymerisate d) sind die sogenannten ABS-Polymerisate. Als kernsubstituierete Styrole seien 2,4-Dimethylstyrol und p-Methylstyrol erwähnt.

Da der Einsatz der erfindungsgemäß zu verwendenden Pfpfopolymerisate d) durch Vorabmischung ihrer Emulsionen mit Emulsionen der Komponente c) erfolgt, ist die Herstellung der Komponente d) nach dem Verfahren der Emulsionspolymerisation am zweckmäßigsten.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Pfpfopolymerisate gemäß Komponente d) werden in Form wäßriger Emulsionen mit Teilchengrößen von 0,1 bis 2 µm, insbesondere 0,2 bis 0,6 µm eingesetzt. Derartige Emulsionen sind bekannt oder sind in bekannter Weise aus den vorstehend beschriebenen Pfpfopolymerisaten d) herstellbar oder fallen unmittelbar bei der Herstellung der Pfpfopolymerisate an.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Vierkomponentenmischung a), b), c) und d) ist es zweckmäßig die Komponenten c) und d) vorab in jeweils gewünschten Mengenverhältnis abzumischen.

Zur Herstellung einer entsprechenden Mischung aus den Komponenten c) und d) wird zunächst eine wäßrige Emulsion (Latex) eines Pfpfopolymerisats d) mit mittleren Latexteilchengrößen von 0,1 bis 2 µm, insbesondere 0,2 bis 0,6 µm, mit einer feinteiligen Emulsion eines Tetrafluorethylenpolymerisats c) in Wasser mit mittleren Teilchengrößen von 0,05–20 µm, insbesondere von 0,08–10 µm vermischt; geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 38–70 Gew.-%, insbesondere von 50–60 Gew.-%.

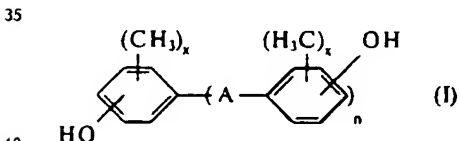
In der Emulsionsmischung liegt das Gewichtsverhältnis Pfpfopolymerisat d) zum Tetrafluorethylenpolymerisat c) zwischen 95 : 5 und 60 : 40. Anschließend wird die Emulsionsmischung in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknung, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20–150°C, insbesondere von 50–100°C. Falls erforderlich, kann bei 50–200°C, bevorzugt 70–100°C getrocknet werden.

Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten. Teilchengröße bedeutet in vorliegender Anmeldung immer mittlerer Teilchendurchmesser d_{50} , ermittelt durch Ultrazentrifugmessungen nach W. Scholtan et. al., Colloids, U. Z. Polymere 250, (197) 782–796.

Die Vermischung der einzelnen Komponenten a) und b) mit den Mischungen der Komponenten c)/d), kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

Die Mischung kann in Substanz oder in Lösung erfolgen, wobei die Entfernung des Lösungsmittels durch Eindampfen in bekannter Weise erfolgt. Geeignete Lösungsmittel für die erfindungsgemäße Vierkomponentenmischung sind Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan und Tetrahydrofuran.

Erfindungsgemäß flammwidrig auszurüstende thermoplastische, aromatische halogenfreie, schwefelfreie und phosphorfreie Polycarbonate sind solche auf Basis der Diphenole der Formel (I)



worin A eine Einfachbindung, ein C₁–C₅-Alkyl, ein C₂–C₅-Alkyliden oder ein C₅–C₆-Cycloalkyliden, X = 0,1 oder 2 und "n" = 1 oder 0 sind, wobei das C₅–C₆-Cycloalkyliden durch 1, 2 oder 3 C₁–C₄-Alkylreste, vorzugsweise Methylreste, substituiert sein kann.

45 Erfindungsgemäß geeignete Polycarbonate sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate.

Die Diphenole der Formel (I) sind entweder literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar.

Die Herstellung der erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate ist literaturbekannt und kann beispielsweise mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase (dem sogenannten Pyridinverfahren) erfolgen, wobei das jeweils einzustellende Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern erzielt wird.

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte (\bar{M}_w , gemessen beispielsweise durch Ultrazentrifugation oder Streulichtmessung) von 15 000 bis 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000.

55 Geeignete Diphenole der Formel (I) sind beispielsweise, Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxybiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

60 Bevorzugte Diphenole der Formel (I) sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05–2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an drei- oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen.

65 Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Homopolycarbonaten aus 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan oder aus 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan die Copolycarbonate aus diesen beiden Diphenolen sowie die Copolycarbonate dieser Diphenole mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf Molsumme an Diphenolen, an

den anderen vorstehend genannten Diphenolen der Formel (I).

Halogenfreie Polycarbonate im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, daß die Polycarbonate aus halogenfreien Diphenolen, halogenfreien Kettenabbrechern und gegebenenfalls halogenfreien Verzweigern aufgebaut sind, wobei der Gehalt an untergeordneten ppm-Mengen an verseifbarem Chlor, resultierend beispielsweise aus der Herstellung der Polycarbonate mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren, nicht als halogenhaltig im Sinne der Erfindung anzusehen ist. Derartige Polycarbonate mit ppm-Gehalten an verseifbarem Chlor sind halogenfreie Polycarbonate im Sinne der vorliegenden Erfindung. Entsprechendes gibt für schwefelfreie und phosphorf freie Polycarbonate.

Die Einarbeitung der erfindungsgemäßen Mischungen a) + b) + c) + d) in die flammwidrig auszurüstenden Polycarbonate erfolgt vorteilhaft auf Zweiwellenschnecken-Extrudern für den voll kontinuierlichen Betrieb. Für den diskontinuierlichen Betrieb kann auch der Innenknetter eingesetzt werden. Baubury-Laborinnenknetter sind für kleinere Ansätze vorteilhaft.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Einarbeitung der erfindungsgemäßen Mischungen bestehend aus den Komponenten a) + b) + c) + d) in thermoplastische, aromatische halogenfreie, schwefelfreie und phosphorf freie Polycarbonate, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die erfindungsgemäßen Mischungen den thermoplastischen Polycarbonaten über Zweiwellenschnecken-Extruder oder in Innenknettern bei Temperaturen zwischen 200°C und 350°C, vorzugsweise zwischen 220°C und 330°C in Mengen von 0,04 Gew.-% bis 12 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% Polycarbonat einarbeitet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch die nach diesem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen flammwidrigen Polycarbonatformmassen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen flammwidrigen Polycarbonatformmassen können die Komponenten a), b) und die koagulierte Mischung c)/d) auch einzeln nacheinander in beliebiger Reihenfolge den Polycarbonaten einverleibt werden.

Eine Vorabherstellung der Vierkomponentenmischung ist also nicht unbedingt erforderlich.

Die Einarbeitung der Komponenten a), b), c) und d) in die Polycarbonate kann auch nach dem bekannten Masterbatch-Verfahren über ein Konzentrat im Polycarbonat erfolgen, welches dann durch Vermischen mit weiterem Polycarbonat auf die gewünschte Endkonzentration der erfindungsgemäßen Vierermischung in der Polycarbonatformmasse verdünnt wird.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Formmassen können zu Formkörpern jeder Art, also auch zu Folien in bekannter Weise verarbeitet werden. Die Verarbeitung zu Formkörpern erfolgt beispielsweise nach bekannten Spritzgießverfahren bei Temperaturen zwischen 270°C und 350°C.

Den erfindungsgemäß erhältlichen Formmassen können vor oder während ihrer Weiterverarbeitung zu beliebigen Formkörpern noch die für die Polycarbonate üblichen Zusätze wie Stabilisatoren, Pigmente, Fließmittel, Entformungsmittel und/oder Antistatika in den üblichen Mengen eingearbeitet werden.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Formmassen können in Bereichen, für die eine hohe Flammwidrigkeit oder gute Gleiteigenschaften gefordert werden, eingesetzt werden, z. B. im Elektrobereich für Schalterblenden, Steckdosen, Steckerleisten, Schaltkästen, Telefongehäuse usw., im Haushaltsektor für Gehäuseteile von Bügeleisen, Kaffeemaschinen und insbesondere im Großgerätebereich z. B. für Computergehäuse.

Beispiele

1. Herstellung einer Vierkomponentenmischung bestehend aus a) + b) + c) + d).

1.1. Polytetrafluorethylen/Pfropfpolymerisat-Gemisch im Verhältnis 10 : 90 (c + d).

1.1.1. Verwendetes Pfropfpolymerisat

SAN-Pfropfpolymerisat von 50% Styrol/Acrylnitril-Gemisch (im Gew.-Verhältnis von 78 : 28) auf 50% teilchenförmiges Polybutadien einer mittleren Teilchengröße (d_{50}) von 0,4 μm , erhalten durch Emulsionspolymerisation.

1.1.2. Verwendetes Tetrafluorethylenpolymerisat

Es wurde eine Tetrafluorethylenpolymerisatemulsion mit einer mittleren Teilchengröße von 0,05–0,5 μm und einem Feststoffgehalt von 60% verwendet.

1.1.3. Herstellung der Tetrafluorethylenpolymerisat/Pfropfpolymerisat-Mischung

Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (1.1.2.) wurde mit der Emulsion des SAN-Pfropfpolymerisats (1.1.1.) vermischt und mit 1,8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85–95°C wird die Mischung mit einer wäßrigen Lösung von MgSO_4 (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4–5 koaguliert, filtriert und bis zur praktisch Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und danach bei 100°C zu einem Pulver getrocknet.

1.2. Borphosphat

1.3. Kaliumbenzolsulfonat

1,4. 5 Gewichtsteile der Komponente 1,1, 5 Gewichtsteile der Komponente 1,2 und 0,5 Gewichtsteile der Komponente 1,3 werden in Tetrahydrofuran verrührt und anschließend das Tetrahydrofuran im Vakuum verdampft.

2. Herstellung einer flammwidrigen Polycarbonatformmasse.

2.1. Allgemeine Herstellungsvorschrift:

Die Formmasse wird in einem Banbury-Laborinnenknetter compoundiert. Die Hauptteile des Banbury-Innenknetters der Firma Pomini-Farrel sind:

a) ein pneumatisch gesteuerter Stempelzylinder, der das zu mischende Material in die Kammer drückt und es während des Mischvorganges in der Kammer hält,

- b) Fülltrichter: Sämtliches Mischmaterial wird durch die geöffnete Klappe gedrückt,
 c) Mischkammer: Die Kammermäntel sind für Wasser, Dampf bzw. sonstige Beheizungen vorge-
 richtet,
 d) zwei Rotoren für den Mischvorgang,
 e) Klappsattel zum Auswerfen der Schmelze.

Die pulverförmige Mischung aus den Komponenten

Polycarbonat	100 Teile
Tetrafluorethylen/Pfropf-Gemisch	5 Teile
Borphosphat	5 Teile
Alkalisulfonat	0,5 Teile

wird durch den Fülltrichter in den Innenknetter gegeben und der Stempelzylinder angesenkt (Stempel-
 druck 2,5 bar). Nach 1 bis 2 Minuten ist das Pulver geschmolzen. Im Minutenrhythmus wird der
 Stempelzylinder 3 mal kurzzeitig be- und entlastet (Schmelztemperatur 170°C). Die homogenisierte
 Schmelze wird zu einem Band gewalzt und anschließend das Band granuliert.

Die so erhaltenen Formmassen werden auf einer Spritzgießmaschine (Fabrikat Arburg 270-210-500
 Schnecken: Ø 30 mm) Normkleinstäben verarbeitet.

2.2. Die nachfolgende Rezeptur setzt sich zusammen aus

2.2.1. 100 Gew.-Teilen eines Bisphenol-A-Homopolycarbonat mit einer relativen Viskosität von
 1,26, gemessen in CH₂Cl₂ bei 20°C und einer Konzentration von 0,5 g in 100 ml,

2.2.2. 5 Gew.-Teilen des Polytetrafluorethylen/Pfropfpolymerisat-Gemisches 1,1

2.2.3. 5 Gew.-Teilen BPO₄ und

2.2.4. 0,5 Gew.-Teilen Kaliumbenzolsulfonat.

Die so erhaltenen Formmassen wurden zu Prüfkörpern verspritzt und folgenden Tests unterzo-
 gen:

- Brandtest an Prüfkörpern der Dicke 1,6 mm nach UL 94
- Kerbschlagzähigkeit nach DIN 53 543 (ak 260°C)
- Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B nach DIN 53 460 (Vicat)

Prüfung

BRT 1,6	VO
ak 260°C	23,1 (kJ/m ²)
Vicat	143 (°C)

2.3. Rezeptur 2 setzt sich wie vorstehende Rezeptur zusammen, nur daß das Bisphenol-A-Homopoly-
 carbonat eine relative Viskosität von 1,32 hat.

Die erhaltenen Formmassen wurden zu Prüfkörpern verspritzt und folgenden Tests unterzogen:

- Brandtest an Prüfkörpern der Dicke 1,6 mm nach UL 94
- Kerbschlagzähigkeit nach DIN 53 543 (ak 260°C)
- Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B nach DIN 53 460 (Vicat)

Prüfung

BRT 1,6	VO
ak 260°C	41,4 (kJ/m ²)
Vicat	145 (°C)

Bei den physikalischen Daten werden die Normkleinstäbe bei 260°C Massetemperatur gespritzt.
 Die Bezeichnungen ak 260°C ist also die Abkürzung dafür.

Patentansprüche

1. Mischungen bestehend aus

- a) 1 bis 12 Gew.-Teilen BPO₄,
- b) 0,05 bis 1 Gew.-Teil eines aromatischen Alkalisulfonats,
- c) 0,04 bis 1 Gew.-Teil eines Tetrafluorethylenpolymerisats und
- d) 0,06 bis 9 Gew.-Teilen eines halogenfreien Pfropfpolymerisats aus
 - d)1) 5 bis 90 Gew.-Teilen einer Mischung aus
 - d)1)1) 50 bis 95 Gew.-% Styrol, α-Methylstyrol, kernsubstituiertem Styrol, Methylmethacrylat
 oder Mischungen daraus, und
 - d)1)2) 50 bis 5 Gew.-% (Meth)Acrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, N-substi-
 tuiertem Maleinimid oder Mischungen daraus, auf
 - d)2) 95 bis 10 Gew.-Teilen, vorzugsweise 70 bis 20 Gew.-Teilen, eines Kautschuks mit einer

Glastemperatur $T_G \geq 10^\circ\text{C}$,
 wobei die für die Komponenten a), b), c) und d) angegebenen Gewichtsteile im beliebigen relativen
 Gewichtsverhältnis kombiniert werden können, und wobei zusätzlich die Komponente c) in Form einer
 koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate c) mit Emulsionen der Pfropfpo-
 lymerisate d) vorliegt, wobei das Mischungsverhältnis von Komponente c) zur Komponente d) jeweils 5
 zwischen 5 : 95 und 40 : 60 liegt.

2. Mischungen gemäß Anspruch 1, bestehend aus

- a) 2 bis 10 Gew.-Teilen,
- b) 0,1 bis 0,8 Gew.-Teilen,
- c) 0,08 bis 1 Gew.-Teil und
- d) 0,12 bis 8 Gew.-Teilen.

3. Verwendung der Mischungen der Ansprüche 1 und 2 als Flammenschutzmittel für thermoplastische,
 aromatische, halogenfreie, schwefelfreie und phosphorfreie Polycarbonate.

4. Verfahren zur Einarbeitung der Mischungen der Ansprüche 1 und 2 in thermoplastische, aromatische,
 halogenfreie, schwefelfreie und phosphorfreie Polycarbonate, dadurch gekennzeichnet, daß man die erfin-
 dungsgemäßen Mischungen den thermoplastischen Polycarbonaten über Zweiwellenschneckenextruder
 oder in Innenknetern bei Temperaturen zwischen 200°C und 350°C in Mengen von 0,04 Gew.-% bis 12
 Gew.-%, bezogen jeweils auf 100 Gew.-% Polycarbonat einarbeitet.

5. Polycarbonatformmassen, erhältlich nach dem Verfahren des Anspruchs 4.